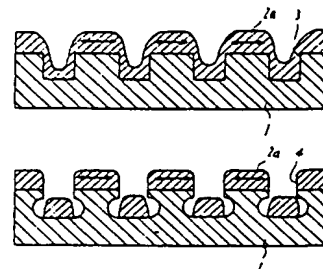


**(54) PREPARATION OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

(11) 61-247017 (A) (43) 4.11.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-87767 (22) 24.4.1985  
 (71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP (72) TAKAHISA SAKAEMORI(2)  
 (51) Int. Cl<sup>4</sup>. H01L21/205

**PURPOSE:** To make it possible to manufacture a semiconductor device of high reliability avoiding the generation of cracks and warps, by forming previously a groove in the scribed part of the semiconductor substrate and dispersing the internal stress of the semiconductor film formed on the groove.

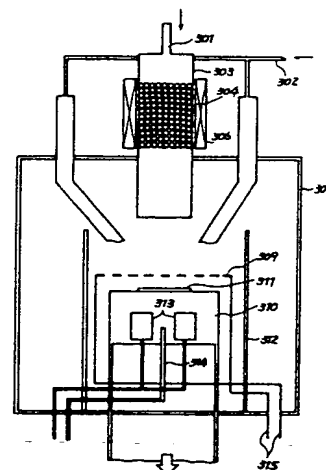
**CONSTITUTION:** The concave groove 3 is formed on the scribed part of the semiconductor substrate 1 by etching, and the semiconductor film 2a is formed on the groove. As the shape of the groove is concave, the semiconductor film 2a is continuously formed along the groove, but the chain of molecules constituting the semiconductor film 2a, the source of stress, decreases to the amount corresponding to the fall of the groove, and the stress is reduced. In the case where the groove 4 in the form of an overhang is formed on the scribed part of the semiconductor substrate 1 by etching, and the semiconductor film 2a is formed on the groove, the semiconductor film 2a is divided by the overhang part because of the overhang shape of the groove 4. Consequently, the chain of molecules constituting the semiconductor film 2a is also divided and the stress is still more reduced.

**(54) DEPOSITION FILM FORMING METHOD AND DEPOSITION FILM FORMING EQUIPMENT**

(11) 61-247018 (A) (43) 4.11.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-87833 (22) 24.4.1985  
 (71) CANON INC (72) SHUNICHI ISHIHARA(2)  
 (51) Int. Cl<sup>4</sup>. H01L21/205, C23C16/24, G03G5/08, H01L31/04

**PURPOSE:** To make it possible to manufacture a deposition film of uniform thickness with large area, excellent reproducibility and high efficiency while keeping the characteristics of the film to be formed and attempting to increase the deposition speed, by providing an activation means in the form of a mesh made of tungsten in the film-forming space to form the deposition film on the substrate, and activating the gas containing the hydrogen.

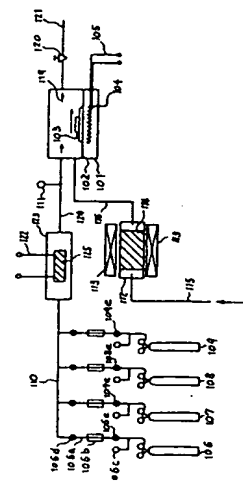
**CONSTITUTION:** For the base body 311 the glass substrate, for example, is used, which is mounted on the bearer 310 and heated after the film-forming chamber is exhausted. The activation chamber 303 is filled with solid Si particles 304 and heated to make Si red hot. By blowing the SiF<sub>4</sub> gas in the chamber through the introducing pipe 301, SiF<sub>4</sub>\* as the active species is produced, and it is introduced into the film-forming chamber 307. On the other hand, the H<sub>2</sub> gas is introduced into the film-forming chamber 307 through the introducing pipe 302. The tungsten mesh 309 in the film-forming chamber is heated, and the distance between the substrate 311 and the tungsten mesh is set about 1cm. In this state, the film forming is performed and the a-Si(H,X) film is deposited on the substrate.

**(54) DEPOSITION FILM FORMING METHOD**

(11) 61-247019 (A) (43) 4.11.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-87834 (22) 24.4.1985  
 (71) CANON INC (72) SHUNICHI ISHIHARA(2)  
 (51) Int. Cl<sup>4</sup>. H01L21/205, C23C16/24, G03G5/08, H01L31/04

**PURPOSE:** To increase extremely consumption efficiency of the material gas which is used when an active species is produced in an activation space, by applying the catalyst selected from the elements of the 4th group and the 5th group in the periodic table when the precursor and/or the active species are produced in the activation space A and/or the activation space B.

**CONSTITUTION:** After the base body 103 made of polyethylene terephthalate film is mounted on the supporting stand 102 and the film-forming chamber 101 is exhausted, the molybdenum 125 in the form of a honeycomb as the catalyst put in the activation chamber 123 is supplied with current and brought into the state of red heat. The H<sub>2</sub> gas or the H<sub>2</sub> mixed with PH<sub>3</sub> or B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> is introduced into the activation chamber 123. The introduced H<sub>2</sub> gas, etc. are activated by the red hot molybdenum 125 to change into the active hydrogen, etc. and introduced into the film-forming chamber 101. On the other hand, the activation chamber 112 is filled with solid Si particles 114, which are heated to the red hot state of Si. Then, the SiF<sub>4</sub> gas is blown into the chamber, and the SiF<sub>4</sub>\* as the precursor is produced, which is introduced into the film-forming chamber 101. In this state, the non-doped or the doped a-Si(H,X) film is formed.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-247018

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 L 21/205  
C 23 C 16/24  
G 03 G 5/08  
H 01 L 31/04

識別記号

1 0 5

庁内整理番号

7739-5F  
6554-4K  
7381-2H  
6851-5F

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月4日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 堆積膜形成法及び堆積膜形成装置

⑯ 特 願 昭60-87833

⑰ 出 願 昭60(1985)4月24日

|         |            |     |                   |                   |
|---------|------------|-----|-------------------|-------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 石 原        | 俊 一 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キャノン株式会社内         |
| ⑱ 発 明 者 | 上 木        | 将 雄 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キャノン株式会社内         |
| ⑱ 発 明 者 | 金 井        | 正 博 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キャノン株式会社内         |
| ⑲ 出 願 人 | キャノン株式会社   |     |                   | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 丸 島 儀一 |     |                   |                   |

明 細 書

1. 発明の名称

堆積膜形成法及び堆積膜形成装置

2. 特許請求の範囲

- (1) 基体上に堆積膜を形成するための成膜空間内にタングステンから成るメッシュ状の活性化手段を設けて水素を含むガスを活性化することを特徴とする堆積膜形成法。
- (2) 基体上に堆積膜を形成するための成膜室を有し、該成膜室内に水素を含むガスを活性化するためのタングステンから成るメッシュ状部材を設けたことを特徴とする堆積膜形成装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は堆積膜、とりわけ機能性膜、殊に半導体デバイス、電子写真用の感光デバイス、画像入力用のラインセンサー、撮像デバイス、光起電力素子などに用いる非晶質乃至は結晶質の堆積膜を形成するのに好適な方法及びその装置に関する。

〔従来技術〕

例えばアモルファスシリコン膜の形成には、真空蒸着法、プラズマCVD法、CVD法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、光CVD法などが試みられており、一般的には、プラズマCVD法が広く用いられ、企業化されている。

而乍ら、アモルファスシリコンで構成される堆積膜は電気的、光学的特性及び、繰返し使用での疲労特性あるいは使用環境特性、更には均一性、再現性を含めて生産性、製造性の点において更に総合的な特性の向上を図る余地がある。

従来から一般化されているプラズマCVD法によるアモルファスシリコン堆積膜の形成に於ての反応プロセスは、従来のCVD法に比較してかなり複雑であり、その反応機構も不明な点が多くなかった。又、その堆積膜の形成パラメーターも多く(例えば、基体温度、導入ガスの流量と比、形成時の圧力、高周波電力、電極構造、反応容器の構造、排気速度、プラズマ発

生方式など)これらの多くのパラメータの組み合わせによるため、時にはプラズマが不安定な状態になり、形成された堆積膜に著しい悪影響を与えることが少なくなかった。そのうえ、装置特有のパラメーターを装置ごとに選定しなければならず、したがって製造条件を一般化することがむずかしいというのが実状であつた。

一方、アモルファスシリコン膜として電気的、光学的特性が各用途を十分に満足させ得るものを発現させるには、現状ではプラズマCVD法によつて形成することが最良とされている。

而して、プラズマCVD法では、前記したように、堆積膜の形成パラメーターが複雑なため、均一な成膜条件を、くり返し作り出すことがむずかしく、特に、大面積にわたつて堆積膜を形成する場合には、形成される膜の膜厚及び膜品質の均一性を十分に満足させて、膜形成を再現性良くおこなうことが困難であつた。また、量産化を図る場合には、その量産のための管理項目も複雑になり、管理許容幅も狭くなり、装置の

率で生産することができる堆積膜形成法及びその装置を提供することである。

本発明の更に別の目的は、膜形成条件の管理の簡素化、膜の量産化を容易に達成させることができる堆積膜形成法及びその装置を提供することである。

#### 〔発明の概要〕

本発明の堆積膜形成法は、基体上に堆積膜を形成する為の成膜空間内に、タングステンから成るメッシュ状の活性化手段を設けて水素を含むガスを活性化することを特徴とする。

また、本発明の堆積膜形成装置は、基体上に堆積膜を形成する為の成膜室内に、水素を含むガスを活性化するためのタングステンから成るメッシュ状部材を設けたことを特徴とする。

#### 〔実施例〕

本発明方法では、堆積膜を形成する為の成膜空間において、プラズマを生起させる代りに、成膜空間に、一方から、活性化空間においてあらかじめ活性化された成膜用の原料ガスより生

調整も微妙であることから、これらのことが、今後改善すべき問題点として指摘されている。

他方、通常のCVD法による従来の技術では、高温を必要とし、実用可能な特性を有する堆積膜が得られていなかった。

上述の如く、アモルファスシリコン膜の形成に於て、その実用可能な特性、均一性を維持させながら低コストな装置で量産化できる形成方法を開発することが切望されている。

これ等のことは、他の機能性膜、例えば窒化シリコン膜、炭化シリコン膜、酸化シリコン膜に於ても各々同様のことがいえる。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的、上述したプラズマCVD法の欠点を除去すると同時に、従来の形成方法によらない新規な堆積膜形成法及びその装置を提供するものである。

本発明の別の目的は、形成される膜の特性を保持し、堆積速度の向上を図りながら膜厚の均一な堆積膜を大面積にわたつて再現性良く高効

成された活性種を導入し、また他方から水素を含むガスを導入し、該ガスを成膜空間内に設けられたタングステン(W)から成るメッシュ状の活性化手段の触媒作用により活性化して、前記あらかじめ活性化空間において活性化された成膜用の原料ガスより生成された活性種と化学反応させることにより、堆積膜を形成するので、形成される堆積膜は、成膜中にエッチング作用、或いはその他の例えば異常放電作用などによる悪影響を受けることはない。

又、本発明によれば、成膜空間の雰囲気温度、基体温度を所望に従つて任意に制御することができる。

更に、水素を含むガスの活性種を、タングステンの触媒作用により、堆積膜を形成する為の基体の近傍で生成することができるため、比較的寿命の短い水素の活性種を、効率良く基体上に供給することができ、したがって、水素を含むガスの使用効率を格段に向上させることができる。

又、水素を含むガスを活性化する方法がメツシニ状であるため、このメツシニの面積を基板の膜形成面の大きさに応じて任意に調整することにより、膜形成面上に均一な量の水素を含むガスより生成される活性種を供給することができ、大面積にわたって均一な堆積膜を形成することができる。

本発明では、活性化空間で成膜用の原料ガスより生成される活性種は、生産性及び取扱易さなどの点から、その寿命が0.1秒以上、より好ましくは1秒以上、最適には10秒以上あるものが、所望に従って選択されて使用される。

本発明に於いて、活性化空間に導入される成膜用の原料ガスとしては、ケイ素とハロゲンを含む化合物、炭素とハロゲンを含む化合物、ゲルマニウムとハロゲンを含む化合物等が挙げられる。

これらの化合物は、それぞれ単独で用いても、また、適宜必要に応じて併用しても差支えない。

ケイ素とハロゲンを含む化合物としては、例

例えば鎖状又は環状炭化水素化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えば、 $C_uY_{u+2}$  ( $u$ は1以上の整数、 $Y$ はF、Cl、Br及びIより選択される少なくとも一種の元素である。)で示される鎖状ハロゲン化炭素、 $C_vY_v$  ( $v$ は3以上の整数、 $Y$ は前述の意味を有する。)で示される環状ハロゲン化ケイ素、 $C_uH_xY_y$  ( $u$ 及び $Y$ は前述の意味を有する。 $x+y=2u$ 又は $2u+2$ である。)で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば $CF_4$ 、 $(CF_2)_n$ 、 $(CF_3)_n$ 、 $(CF_2)_n$ 、 $C_2F_4$ 、 $C_3F_8$ 、 $CHF_3$ 、 $CH_2F_2$ 、 $CCl_4$ 、 $(CCl_2)_n$ 、 $CBr_4$ 、 $(CBr_2)_n$ 、 $C_2Cl_4$ 、 $C_2Br_4$ 、 $CHCl_3$ 、 $CHI_3$ 、 $C_2Cl_2F_2$ などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらの炭素化合物は、1種用いても2種以上を併用してもよい。

また、ゲルマニウムとハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状炭化ゲルマニ

ウム化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えば、 $Si_uY_{u+2}$  ( $u$ は1以上の整数、 $Y$ はF、Cl、Br及びIより選択される少なくとも1種の元素である。)で示される鎖状ハロゲン化ケイ素、 $Si_vY_v$  ( $v$ は3以上の整数、 $Y$ は前述の意味を有する。)で示される環状ハロゲン化ケイ素、 $Si_uH_xY_y$  ( $u$ 及び $Y$ は前述の意味を有する。 $x+y=2u$ 又は $2u+2$ である。)で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば $SiF_4$ 、 $(SiF_2)_n$ 、 $(SiF_3)_n$ 、 $(SiF_2)_n$ 、 $Si_2F_6$ 、 $Si_3F_8$ 、 $SiH_2F_2$ 、 $SiH_2F_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $(SiCl_2)_n$ 、 $SiBr_4$ 、 $(SiBr_2)_n$ 、 $Si_2Cl_6$ 、 $Si_2Br_6$ 、 $S:HC_2$ 、 $S:HBr$ 、 $S:HI$ 、 $Si_2Cl_2F_2$ などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらのケイ素化合物は、1種用いても2種以上を併用してもよい。

また、炭素とハロゲンを含む化合物としては、

ゲルマニウム化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えば、 $Ge_uY_{u+2}$  ( $u$ は1以上の整数、 $Y$ はF、Cl、Br及びIより選択される少なくとも1種の元素である。)で示される鎖状ハロゲン化ゲルマニウム、 $Ge_vY_v$  ( $v$ は3以上の整数、 $Y$ は前述の意味を有する。)で示される環状ハロゲン化ゲルマニウム、 $Ge_uH_xY_y$  ( $u$ 及び $Y$ は前述の意味を有する。 $x+y=2u$ 又は $2u+2$ である。)で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば $GeF_4$ 、 $(GeF_2)_n$ 、 $(GeF_3)_n$ 、 $(GeF_2)_n$ 、 $Ge_2F_6$ 、 $Ge_3F_{10}$ 、 $GeH_2F_2$ 、 $GeH_2F_4$ 、 $GeCl_4$ 、 $(GeCl_2)_n$ 、 $GeBr_4$ 、 $(GeBr_2)_n$ 、 $Ge_2Cl_6$ 、 $Ge_2Br_6$ 、 $GeHCl_3$ 、 $GeHBr_3$ 、 $GeHI_3$ 、 $Ge_2Cl_2F_2$ などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

本発明において、活性化空間で活性種を生成させる方法としては、各々の条件、装置を考慮してマイクロ波、RF、低周波、DC等の電気

エネルギー、ヒータ加熱、赤外線加熱等の熱エネルギー、光エネルギーなどの活性化エネルギーが使用される。成膜用の原料ガスの複数を用いる場合には、予め混合して活性化空間内に導入することもできるし、あるいはこれらの成膜用の原料ガスを夫々独立した供給源から各個別に供給し、活性化空間に導入することもできる。また、成膜空間に導入されて、タングステン(W)から成るメッシュ状の活性化手段の熱媒作用により活性化される水素を含むガスとしては、水素単体、あるいは水素とハロゲン化合物(例えばF<sub>2</sub>ガス、Cl<sub>2</sub>ガス、ガス化したBr<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>等)、Ar、He等の不活性ガスを併用したものを挙げることができる。

本発明の方法により形成される堆積膜は、成膜中又は成膜後に不純物元素でドーピングすることが可能である。使用する不純物元素としては、p型不純物として、周期表第Ⅲ族Aの元素、例えばB、Al、Ga、In、Tl等が好適なものとして挙げられ、n型不純物としては、周

成膜用の原料ガスと同様に、活性化空間であらかじめ活性化して、その後成膜空間に導入することもできる。

本発明に於いて用いられるタングステンから成るメッシュ状部材は、タングステン線を用いてメッシュ状としたものでもよいし、また少なくとも表面がタングステンから成る細いパイプを用いてメッシュ状としたものでもよい。この場合には、パイプの基体に面する側に、複数個の孔を設けて、成膜用の原料ガスより生成される活性種を、パイプを通して導入し、上記複数個の孔より基体上の膜形成面上に供給するような構造とすることができる。

メッシュ状部材の大きさは、膜形成をおこなう基体の大きさによつて決定されるものであるが、より好ましくは、基体の一方向の長さと同等あるいはそれ以上の長さをメッシュ状部材が有しているのが望ましい。

次に、本発明方法によつて形成される電子写真用像形成部材としての光導電部材の典型的な

周期表第Ⅴ族Aの元素、例えばP、As、Sb、Bi等が好適なものとして挙げられるが、特にB、Ga、P、Sb等が最適である。ドーピングされる不純物の量は、所望される電気的・光学的特性に応じて適宜決定される。

かかる不純物元素を成分として含む物質(不純物導入用物質)としては、常温常圧でガス状態であるか、あるいは少なくとも堆積膜形成条件下で気体であり、適宜の気化装置で容易に気化し得る化合物を選択するのが好ましい。この様な化合物としては、PH<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、PF<sub>3</sub>、PF<sub>5</sub>、PCl<sub>3</sub>、AsH<sub>3</sub>、AsF<sub>3</sub>、AsF<sub>5</sub>、AsCl<sub>3</sub>、SbH<sub>3</sub>、SbF<sub>3</sub>、SiH<sub>4</sub>、BF<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、BBr<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、B<sub>3</sub>H<sub>9</sub>、B<sub>5</sub>H<sub>11</sub>、B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>、B<sub>6</sub>H<sub>12</sub>、AlCl<sub>3</sub>等を挙げることができる。不純物元素を含む化合物は、1種用いても2種以上併用してもよい。

不純物元素を成分として含む化合物は、ガス状態で直接、或いは水素を含むガスと混合して成膜空間内に導入しても支えないし、或いは

例を挙げて本発明を説明する。

第1図は本発明によつて得られる典型的な光導電部材の構成例を説明する為の模式図である。

第1図に示す光導電部材10は、電子写真用像形成部材として適用させ得るものであつて、光導電部材用としての支持体11の上に、必要に応じて設けられる中間層12、及び感光層13で構成される層構成を有している。

支持体11としては、導電性でも電気絶縁性であつても良い。導電性支持体としては、例えばNiCr、ステンレス、Al、Cr、Mo、Au、Ir、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pd等の金属又はこれ等の合金が挙げられる。

電気絶縁性支持体としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローズアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、セラミックス、紙等が通常使用される。これらの電気絶縁性支持体は、好適には少なくともその

一方の表面が導電処理され、該導電処理された表面側に他の層が設けられるのが望ましい。

例えばガラスであれば、その表面がNiCr, Al, Cr, Mo, Au, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pb,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ ) 等の薄膜を設けることによつて導電処理され、或いはポリエスチルフィルム等の合成樹脂フィルムであれば、NiCr, Al, Ag, Pb, Zn, Ni, Au, Cr, Mo, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt 等の金属で真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等で処理し、又は前記金属でラミネート処理して、その表面が導電処理される。支持体の形状としては、円筒状、ベルト状、板状等、任意の形状とし得、所望によつて、その形状が決定されるが、例えば、第1図の光導電部材10を電子写真用像形成部材として使用するのであれば、連続高速複写の場合には、無端ベルト状又は円筒状とするのが望ましい。

中間層12には、例えば支持体11の側から

続けて感光層13の形成まで連続的に行なうことができる。その場合には、中間層形成用の原料として活性化空間でケイ素とハロゲンを含む化合物より生成された活性種と、水素を含むガスと必要に応じて不活性ガス及び不純物元素を成分として含む化合物のガスを夫々支持体11の設置してある成膜空間に導入する。

成膜空間に導入された水素を含むガスは、タングステンから成るメッシュ状部材の触媒作用により活性化され、活性化空間から導入された活性種と化学反応して、前記支持体11上に中間層12を形成させる。

中間層12を形成させる際に活性化空間に導入されて活性種を生成するケイ素とハロゲンを含む化合物としては、例えば容易に $\text{SiF}_4$ 等の如き活性種を生成する化合物を前記中の化合物より選択するのがより望ましい。

中間層12の膜厚は、好ましくは、 $30\text{Å} \sim 100\text{Å}$ 、より好適には $40\text{Å} \sim 80\text{Å}$ 、最適には $50\text{Å} \sim 5\mu$ とされるのが望ましい。

感光層13中へのキャリアの流入を効果的に阻止し且つ電磁波の照射によつて感光層13中に生じ、支持体11の側に向つて移動するフォトリソグラフィの感光層13の側から支持体11の側への通過を容易に許す機能を有する。

この中間層12は、水素原子(H)及び/又はハロゲン原子(X)を含有するアモルファスシリコン(以下、 $a\text{-Si(H, X)}$ と記す。)で構成されると共に、電気伝導性を支配する物質として、例えばホウ素(B)等のp型不純物あるいは磷(P)等のp型不純物が含有されている。

本発明において、中間層12中に含有されるB, P等の伝導性を支配する物質の含有量としては、好適には、 $0.001 \sim 5 \times 10^4 \text{ atomic ppm}$ 、より好適には $0.5 \sim 1 \times 10^4 \text{ atomic ppm}$ 、最適には $1 \sim 5 \times 10^4 \text{ atomic ppm}$ とされるのが望ましい。

中間層12が感光層13と構成成分が類似、或いは同じである場合には中間層12の形成に

感光層13は、例えば $a\text{-Si(H, X)}$ で構成され、レーザー光の照射によつてフォトリソグラフィを発生する電荷発生機能と、該電荷を輸送する電荷輸送機能の両機能を有する。

感光層13の膜厚としては、好ましくは、 $1 \sim 100\mu$ 、より好適には $1 \sim 80\mu$ 、最適には $2 \sim 50\mu$ とされるのが望ましい。

感光層13はノンドープの $a\text{-Si(H, X)}$ 層であるが、所望により中間層12に含有される伝導特性を支配する物質の極性とは別の極性(例えばn型)の伝導特性を支配する物質を含有させてもよいし、あるいは、同極性の伝導特性を支配する物質を、中間層12に含有される実際の量が多い場合には、該量よりも一段と少ない量にして含有させてもよい。

感光層13の形成の場合も、本発明の方法によつて成されるのであれば中間層12の合と同様に、成膜空間に活性化空間でケイ素とハロゲンを含む化合物より生成された活性種と水素を含むガスと必要に応じて不純物元素を成分と

して含む化合物のガス等を導入し、これらのガスを、タングステンの触媒作用により活性化して、前記活性種と反応させることにより、中間層12上に感光剤13を形成させればよい。

第2図は、本発明方法を実施して作製される不純物元素でドーピングされた $a-Si$ 堆積膜を利用したPIN型ダイオード・デバイスの典型例を示した模式図である。

図中、21は基体、22及び27は薄膜電極、23は半導体膜であり、 $n$ 型の $a-Si(H, X)$ 層24、 $i$ 型の $a-Si(H, X)$ 層25、 $p$ 型の $a-Si(H, X)$ 層26によつて構成される。28は外部電気回路接続と結合される導線である。

基体21としては導電性、半導電性、電気絶縁性のものが用いられる。基体21が導電性である場合には、薄膜電極22は省略しても差支えない。半導電性基板としては、例えば、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $GaAs$ 、 $ZnO$ 、 $ZnS$ 等の半導体が挙げられる。薄膜電極22、27としては例え

間に導入し、導入された水素を含むガスは、タングステンから成るメッシュ部材の触媒作用により活性化され、活性化空間から導入された活性種と化学反応して、基体21上に堆積膜が形成される。 $n$ 型および $p$ 型の $a-Si(H, X)$ 層の層厚としては、好ましくは $100 \sim 10^4 \text{ \AA}$ 、より好ましくは $300 \sim 2000 \text{ \AA}$ の範囲が望ましい。

また、 $i$ 型の $a-Si(H, X)$ 層の層厚としては、好ましくは $500 \sim 10^4 \text{ \AA}$ 、より好ましくは $1000 \sim 10000 \text{ \AA}$ の範囲が望ましい。

以下に本発明の具体的実施例を示す。

#### 【実施例1】

第3図に示した装置を用い、以下の如き操作によつて $a-Si(H, X)$ 堆積膜を形成した。

第3図において、307は成膜室であり、内部の基体支持台310上に、所望の基体311が設置されている。312は遮蔽板である。313は基体加熱用ヒーターであり、導

ば、 $NiCr$ 、 $Al$ 、 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $Au$ 、 $Ir$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $V$ 、 $Ti$ 、 $Pt$ 、 $Pd$ 、 $SnO_2$ 、 $SnO$ 、 $ITO(Ir_2O_3 + SnO_2)$ 等の薄膜を、真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等の処理で基体21上に設けることによつて得られる。電極22、27の膜厚としては、好ましくは $30 \sim 5 \times 10^4 \text{ \AA}$ 、より好ましくは $100 \sim 5 \times 10^4 \text{ \AA}$ とされるのが望ましい。

$a-Si(H, X)$ の半導体層を構成する膜体を必要に応じて $n$ 型又は $p$ 型とするには、層形成の際に、不純物元素のうち $n$ 型不純物又は $p$ 型不純物、あるいは両不純物を形成される層中にその量を制御し乍らドーピングしてやる事によつて形成される。

$n$ 型、 $i$ 型及び $p$ 型の $a-Si(H, X)$ 層を形成するには、本発明方法により成膜空間に活性化空間でケイ素とハロゲンを含む化合物より生成される活性種が導入され、また、これとは別に、水素を含むガスと、必要に応じて不純物元素を成分として含む化合物のガスを成膜空

を介して給電され、発熱する。該ヒーター313は成膜前に基体311を加熱処理したり、成膜後に形成された膜の特性を一層向上させる為にアニール処理したり、また必要に応じて成膜中に基体311を加熱する際に使用される。本発明方法を実施するにあつて、基体を加熱する場合には、基体加熱温度は好ましくは $30 \sim 450^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $50 \sim 350^\circ\text{C}$ であることが望ましい。14は温度をモニタする熱電対である。301は導入管であり、成膜用の原料ガスは、不図示のガス供給源より、該導入管301を介して活性化室303に導入される。活性化室303内には、原料ガスと反応する固体粒304が充填されている。306は成膜用の原料ガスを活性化するための活性化手段であり、該原料ガスは、活性化室303であらかじめ活性化されて活性種となり、成膜室307に導入される。一方、導入管302から、水素を含むガスが、成膜室307に導入される。成膜室307内には、タングステンから成るメッシ

ニ状部材309が設置されており、導線315を介して給電され所望の温度に加熱されている。導入管302より導入される水素を含むガスは、タングステンから成るメッシュ状部材309を通過する際、その触媒作用により活性化され、活性化水素等となり、これらが前記した活性種と反応することにより、基体上に所望の堆積膜が形成される。

尚、本発明では、成膜室で、必要に応じて、光エネルギー、熱エネルギー、放電エネルギー等の助起エネルギーを、補助的に用いてもよい。

先ず基体311として、コーニング7059ガラスを用い、支持台310上に載置し、排気装置(不図示)を用いて成膜室307内を排気し、 $10^{-4}$  Torrに減圧した。基板加熱用ヒーター313によりコーニング7059ガラス基板を200℃に加熱した。活性化室303に、固体Si粒304を詰めて、電気炉306により加熱し、約1150℃に保ち、Siを赤熱状態とし、そこへ導入管301を通じて不図示の

ポンペよりSiF<sub>4</sub>を30SCCM吹き込むことにより、活性種としてのSiF<sub>4</sub>\*を生成させ該SiF<sub>4</sub>\*を成膜室307へ導入した。また、他方、導入管302よりH<sub>2</sub>ガスを10SCCM成膜室307へ導入した。成膜室内のタングステンメッシュ309を約2000℃に加熱し、基体313とタングステンメッシュ309は、その距離が約1cmとなるように配置した。

この状態で成膜をおこない、基体上にアモルファスシリコン(a-Si(H, X))膜を堆積した。得られた膜の膜厚は、1.8μmであつた。

次いで、得られたa-Si(H, X)膜試料を蒸着槽に入れ、真空度 $10^{-4}$  Torrでクシ型のA<sub>1</sub>ギャップ電極(ギャップ長250μ、巾5mm)を形成した後印加電圧50Vで暗電流を測定し、暗導電率σ<sub>d</sub>を求めて、膜特性を評価した。

得られた暗導電率は $5 \times 10^{-10}$  (Ω-cm)<sup>-1</sup>であつた。次に1.00mw/cm<sup>2</sup>の白色光を照射し、

はN型であつた。

#### [実施例4]

第4図に示す装置を使い、以下の如き操作によつて、第1図に示した如き層構成のドラム状電子写真用像形成部材を作成した。

第4図において、440は成膜室、421はケイ素とヘロゲンを含む化合物ガス導入管、422は活性化室、424は固体Si粒、423は電気炉、426は活性種導入管開口部、431はタングステンメッシュ、432は円筒状基体、433は円筒状基体を加熱するための赤外線ランプ、434は反射板である。また、427、428はH<sub>2</sub>ガス導入管であり、その放出部429、430はその放出口に向つて径が広がっている形状となつている。435は排気管である。

成膜室440内にA<sub>1</sub>シリンダー基体432を設置し、赤外線ランプにより約300℃に加熱した。

活性化室422に固体Si粒424を詰めて、電気炉23により加熱し、1150℃に保ち、

明導電率σ<sub>p</sub>を求めた。得られた明導電率σ<sub>p</sub>は $7 \times 10^{-3}$  (Ω-cm)<sup>-1</sup>で、良好な光導電特性の膜が得られた。

#### [実施例2]

導入管302から、H<sub>2</sub>ガスに加えてB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスをSiF<sub>4</sub>ガス流量に対し5000ppm導入した以外は実施例1と同様にして、a-Si(H, X)膜を形成し、特性を評価した。実施例1と同様にくし型のA<sub>1</sub>電極を蒸着して測定した暗導電率σ<sub>d</sub>は $8 \times 10^{-8}$  (Ω-cm)<sup>-1</sup>であつた。また熱起電力の測定により、得られた膜はp型であつた。

#### [実施例3]

導入管302から、H<sub>2</sub>ガスに加えてPH<sub>3</sub>ガスをSiF<sub>4</sub>ガス流量に対し1500ppm導入した以外は実施例1と同様にして、a-Si(H, X)膜を形成し、特性を評価した。実施例1と同様にくし型のA<sub>1</sub>電極を蒸着して測定した暗導電率σ<sub>d</sub>は $7 \times 10^{-4}$  (Ω-cm)<sup>-1</sup>であつた。また熱起電力の測定により、得られた膜



Siを赤熱状態とし、導入管421を通じて不図示のポンプより、SiF<sub>4</sub>ガスを300SCCM吹き込むことにより、活性種としてのSiF<sub>3</sub>\*を生成させ、該SiF<sub>3</sub>\*を成膜室440内に導入した。また他方、導入管428より、5000ppmのB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を含んだH<sub>2</sub>ガスを300SCCM成膜室440に導入した。

成膜室440内には、タングステンメッシュ431をA型シリンダー基体432と約1cmの距離をおいて同心円状に設置した。タングステンメッシュ431を、通電することにより、約2000℃に加熱した。成膜室の内圧を1Torrに保ち、この状態で基体を回転し、成膜をおこない、A型シリンダー基体上にBを含有するa-Si(H, X)層を形成した。

次に、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスの導入をやめ、SiF<sub>4</sub>ガスを600SCCM H<sub>2</sub>ガスを1200SCCMとすることにより、ノンドープのa-Si(H, X)層を形成した。

# [比較例1]

SiF<sub>4</sub>、SiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の各ガスを使用して、13.56MHzの高周波装置を備えた一般的なプラズマCVD法により、第1図に示す層構成のドラム状電子写真用像形成部材を形成した。

実施例4及び比較例1で得られたドラム状の電子写真用像形成部材の製造条件と性能を第1表に示した。

第1表

| 項目                           | 実施例 | 実施例4             | 比較例1  |
|------------------------------|-----|------------------|---|
| ケイ素とハロゲンを含む原料ガス              |     | SiF <sub>4</sub> |   |
| 水素を含む原料ガス                    |     | H <sub>2</sub>   |   |
| 活性化手段                        |     | タングステンメッシュ       |   |
| ケイ素とハロゲンを含む原料ガス導入量           |     | 190 SCCM         |   |
| 水素を含む原料ガス導入量                 |     | 40 SCCM          |   |
| 原料ガスポンプからの導入量                |     |                  | SiF <sub>4</sub> 200 SCCM<br>SiH <sub>4</sub> 100 SCCM<br>H <sub>2</sub> 100 SCCM |
| 成膜室内圧                        |     | 1.0 Torr         | 1.0 Torr  |
| 成膜速度                         |     | 12 Å/sec         | 5 Å/sec   |
| RF放電パワー                      |     |                  | 1.6 W/cm <sup>2</sup>   |
| 感光層13の層厚                     |     | 23 μm            | 23 μm   |
| ドラム状の電子写真用像形成部材10本中の平均画像欠陥の数 |     | 2個               | 18個   |
| 周方向受容電位むら母線                  |     | ±10 V<br>±14 V   | ±28 V<br>±34 V  |
| 備考                           |     | 本発明方法による例        | 従来からのプラズマCVDによる例<br>基体温度—250℃   |

## 〔実施例5〕

第3図に示した装置を用い、以下の如き操作によつて、第2図に示したPIN型ダイオードを作製した。

まず、1000AのITO膜22を蒸着したコーニング7059ガラス基板21を支持台に設置し、 $10^{-4}$  Torrに減圧した後、ヒーター313により、ガラス基板21を2000℃に加熱した。実施例1と同様に活性化室303に固体Si粒304を詰めて電気炉306により加熱し、約1150℃に保ち、Siを赤熱状態とし、そこへ導入管301を通じて、不図示のポンプよりSiF<sub>4</sub>を30SCCM吹き込むことにより、活性種としてSiF<sub>3</sub><sup>\*</sup>を生成させ、該SiF<sub>3</sub><sup>\*</sup>を成膜室307へ導入した。また他方、導入管302よりH<sub>2</sub>ガスを15000ppmに希釈したB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスを10SCCM成膜室307へ導入した。成膜室内のタングステンメツシユ309を約2000℃に加熱した状態で成膜をおこない、ITO膜22上に約200Aのp型の

mmのA<sub>1</sub>電極を1000A形成し、PIN型ダイオードを得た。かくして得られたダイオード素子(面積1cm<sup>2</sup>)に、ITO膜側より光照度100mW/cm<sup>2</sup>の白色光を照射したところ、変換効率6.9%以上、開放端電圧0.72V、短絡電流15mA/cm<sup>2</sup>が得られた。

## 〔発明の効果〕

本発明の堆積膜形成法及びその装置によれば、形成される膜に所望される電気的、光学的、光導電的及び機械的特性が向上し、しかも基板を高温に保持することなく、高速成膜が可能となる。また特に大面積にわたって堆積膜を形成する場合、再現性良く高効率で堆積膜を形成することができ、膜形成条件の管理の簡素化、膜の量産化を容易に達成することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を用いて製造される電子写真用像形成部材の構成例を説明するための模式図である。

第2図は本発明を用いて製造されるPIN型

a-Si(H,X)膜23を成膜した。

次に、H<sub>2</sub>ガスで希釈したB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスのかわりに純H<sub>2</sub>ガス10SCCMを導入管302より成膜室307へ導入した。

タングステンメツシユ309を約2000℃に加熱した状態で成膜した。その結果p型のa-Si(H,X)膜23上に約5000AのI型のa-Si(H,X)膜24を成膜した。

次に、純H<sub>2</sub>ガスのかわりに、H<sub>2</sub>ガスで4500ppmに希釈したPH<sub>3</sub>ガスを10SCCM導入管302より、成膜室307へ導入した。

p層、i層成膜時と同様に、タングステンメツシユ309を約2000℃に加熱した状態で、成膜した。その結果I型のa-Si(H,X)膜24上に約500AのN型アモルファスシリコン膜25を成膜した。

次いで、上記方法で得られたPIN型のa-Si(H,X)膜試料を真空蒸着槽にいれ、真空度 $1 \times 10^{-4}$  Torrで電子ビーム加熱によりN型a-Si(H,X)膜25上に直径1.8

ダイオードの構成例を説明するための模式図である。

第3図及び第4図は、それぞれ本発明の堆積膜形成装置の構成図である。

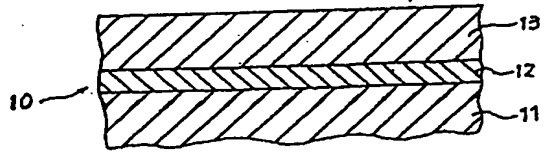
- 10 ..... 電子写真用像形成部材、
- 11 ..... 基板、
- 12 ..... 中間層、
- 13 ..... 感光層、
- 21 ..... 基板、
- 22, 27 ..... 薄膜電極、
- 24 ..... n型半導体層、
- 25 ..... i型半導体層、
- 26 ..... p型半導体層、
- 307, 440 ..... 成膜室、
- 303, 422 ..... 活性化室、
- 311, 432 ..... 基板、
- 309, 431 ..... タングステンメツシユ。

出願人 キヤノン株式会社

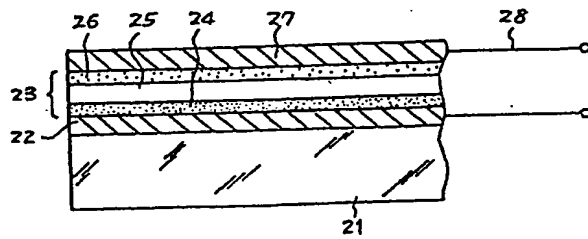
代理人 丸 島 慎 一



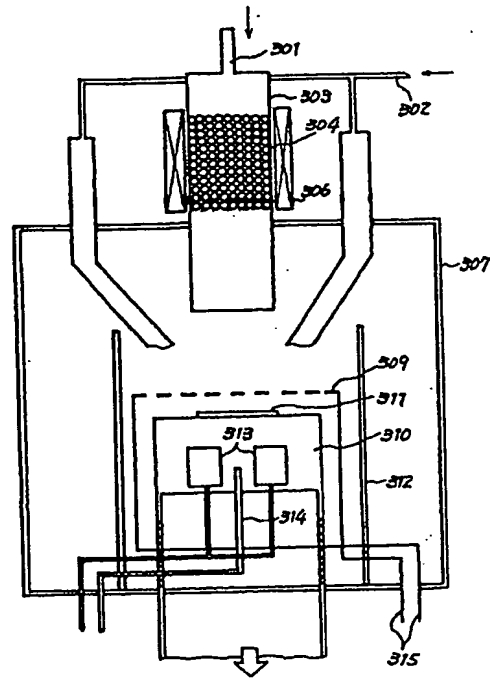
第1図



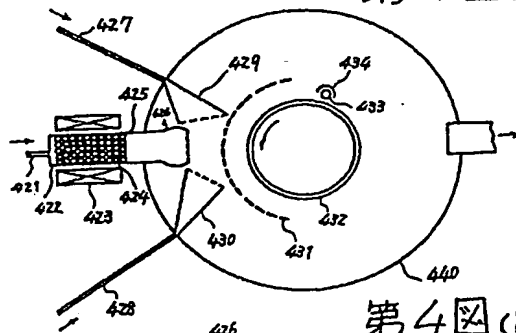
第2図



第3図



第4図(a)



第4図(b)

